

# 二氧化氯预氧化控制藻源有机物 DBPsFP 的研究

辛会博, 崔晓宇, 史正晨, 孙兴滨  
(东北林业大学 林学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:** 以铜绿微囊藻的胞外有机物(EOM)为研究对象,研究不同条件下,二氧化氯预氧化对铜绿微囊藻胞外有机物在氯化消毒过程中消毒副产物前体物(DBPsFP)的控制规律。研究表明,随着二氧化氯投量的增加,三氯乙酸(TCAA)、三氯乙腈(TCAN)浓度先增加后减少,二氯乙腈(DCAN)浓度先减少后增加,三氯甲烷(TCM)、二氯乙酸(DCAA)、二氯丙酮(1,1-DCP)、三氯丙酮(1,1,1-TCP)浓度均持续减少,且在投加量为 3 mg/L 时去除效果最佳;随着 pH 值由 5 升到 9,TCM 浓度逐渐增加,DCAA、TCAA、DCAN、TCAN、1,1-DCP、1,1,1-TCP 浓度减少,且在 pH 值为 9 时达到最小值;延长预氧化时间,TCM、1,1,1-TCP 浓度有所增加,DCAA、TCAA、DCAN、1,1-DCP 浓度持续减少,TCAN 浓度先增加后减少,综合考虑确定最佳预氧化时间为 30 min;预氧化强化混凝工艺可有效减少消毒副产物前体物,在混凝剂硫酸铝溶液投量为 50 mg/L 时,7 种 DBPs 浓度均达到最小值。

**关键词:** 铜绿微囊藻; 胞外有机物; 二氧化氯; 预氧化; 消毒副产物前体物

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0040-05

## Control of DBPsFP in Algae Organic Matters by Chlorine Dioxide Pre-oxidation

XIN Hui-bo, CUI Xiao-yu, SHI Zheng-chen, SUN Xing-bin  
(School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Using the extracellular organic matter (EOM) of *Microcystis aeruginosa*, the impact of chlorine dioxide pre-oxidation process on the disinfection by-products precursors, which produced disinfection by-products during the chlorination process, was investigated under different conditions. The results showed that, with the increase of the chlorine dioxide dosage, the concentrations of trichloroacetic acid (TCAA) and trichloroacetonitrile (TCAN) increased at first and then decreased, the concentration of dichloroacetonitrile (DCAN) decreased at first and then increased, and the concentrations of trichloromethane (TCM), dichloroacetic acid (DCAA), 1,1-dichloropropanone (1,1-DCP) and 1,1,1-trichloropropanone (1,1,1-TCP) all decreased. The removal efficiency of DBPs was at highest when the dosage of chlorine dioxide was 3 mg/L. The solution pH demonstrated significant impact on the DBPs formation as well. The concentration of TCM increased as pH rose from 5 to 9. However, the concentrations of DCAA, TCAA, DCAN, TCAN, 1,1-DCP and 1,1,1-TCP decreased continuously and reached minimum when pH was 9. With prolonged pre-oxidation time, the concentrations of TCM and 1,1,1-TCP

increased, while the concentrations of DCAA, TCAA, DCAN and 1,1-DCP decreased. The concentration of TCAN decreased after an initial increase. Overall, the optimum pre-oxidation time was 30 minutes. The DBPsFP was controlled effectively by pre-oxidation and enhanced coagulation process. The concentrations of the seven DBPs reached the minimum when the coagulant dosage was 50 mg/L.

**Key words:** *Microcystis aeruginosa*; extracellular organic matter; chlorine dioxide; pre-oxidation; disinfection by-products precursors

一般认为,消毒副产物(DBPs)的主要前体物是水体中的天然有机物(NOM),如腐殖酸和富里酸。随着对消毒副产物及其前体物研究的不断深入,发现水体中的藻细胞及藻类有机物(AOM)也是重要的消毒副产物前体物(DBPsFP)。Graham 等人<sup>[1]</sup>的研究表明,藻细胞及其胞外有机物(EOM)在氯化消毒过程中会产生三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs),而且氯化反应条件、藻的种类和生长期对副产物的生成有一定影响。Plummer 等<sup>[2]</sup>研究认为原水中 70% 的消毒副产物前质来源于藻细胞,与腐殖酸、富里酸相比,藻类对 DBPs 的贡献更值得引起重视。

化学预氧化是水处理中常用的强化常规处理含藻水的工艺<sup>[3]</sup>。在常规的消毒过程前增加预氧化,可以有效去除消毒副产物前体物,从而控制后续消毒过程中消毒副产物的生成<sup>[4]</sup>。二氧化氯是一种强氧化剂,能有效杀灭水中的细菌、病毒、浮游生物,已逐步成为取代氯的新一代饮用水处理消毒剂<sup>[5]</sup>。但将二氧化氯作为预氧化剂,探究其对铜绿微囊藻生成氯化消毒副产物前体物的控制研究较少。基于此,笔者以铜绿微囊藻为研究对象,研究不同预氧化剂浓度、预氧化时间、pH 值及混凝剂投量条件下,二氧化氯预氧化对消毒副产物生成的影响,以期进一步揭示预氧化对消毒副产物前体物的控制规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 铜绿微囊藻的培养

试验所用铜绿微囊藻藻种购于中国科学院武汉水生生物研究所。采用 BG-11 培养基在无菌条件下培养。恒温培养箱的温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,光照强度为 1 500 lx,光暗周期为 12 h,每 1 个月转接一次。

### 1.2 水样制备

试验前,将预先培养的藻种转移到装有 100 mL BG-11 培养基的 250 mL 锥形瓶中进行扩大培养,每天人工摇动 2~3 次,每 5 d 转接一次,共转接 2~3 次,通过光诱导使其达到同步生长状态,即可用作

试验用藻种液,采用血球计数板计数,藻种液的浓度约为  $10^8$  个/L。试验时,通过计算,取一定量处于稳定期的藻种液,在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,倒出上清液,将离心管底部残留的藻细胞用去离子水反复冲洗稀释,将所得溶液用抽滤装置过滤,使其通过孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的玻璃纤维滤膜,取样测定溶液的 TOC,根据所测的 TOC 将溶液浓度稀释成 2 mg/L,即为铜绿微囊藻细胞外有机物(EOM)水样。

### 1.3 提取消毒副产物前处理方法

对于三卤甲烷和卤乙酸,分别采用美国环保局 EPA551.1 和 EPA552.3 中所述方法进行前处理。

### 1.4 样品检测方法

采用 Agilent GC-7890 气相色谱仪进行样品检测,检测条件如下:使用 HP-5 石英毛细管柱(30 mm $\times$ 0.25 mm,薄膜的厚度为 0.25 mm);进样量为 1 mL,进样口温度为 200  $^\circ\text{C}$ ;载气为高纯氮气( $\geq 99.999\%$ ),ECD 检测器温度为 290  $^\circ\text{C}$ ;程序升温控制为起始 5 min 提升至 35  $^\circ\text{C}$ ,而后以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升至 75  $^\circ\text{C}$ ,保持 5 min,再以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升至 100  $^\circ\text{C}$  并持续 2 min。

### 1.5 试验方法

氯消毒试验需在密封的玻璃瓶中进行,每个试验组均设置空白样,并设置 3 个平行样,空白样采用去离子水替代含藻水样进行氯消毒试验。试验用二氧化氯由亚氯酸钠溶液与稀硫酸反应制备,其中氯等杂质可通过亚氯酸钠溶液去除。基本反应条件:氯投加量为 20 mg/L,二氧化氯投加量为 2 mg/L,反应温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,pH 值为 7,氯化消毒时间为 48 h。在此基本条件下,分别改变二氧化氯投加量(0.5、1、2、2.5、3 mg/L)、pH 值(5、6、7、8、9)、预氧化时间(10、20、30、40、50、60 min)和混凝剂投加量(10、20、30、40、50 mg/L)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化氯投量的影响

在基本反应条件下,改变二氧化氯投量,考察 7

种消毒副产物浓度的变化趋势,结果见图1。

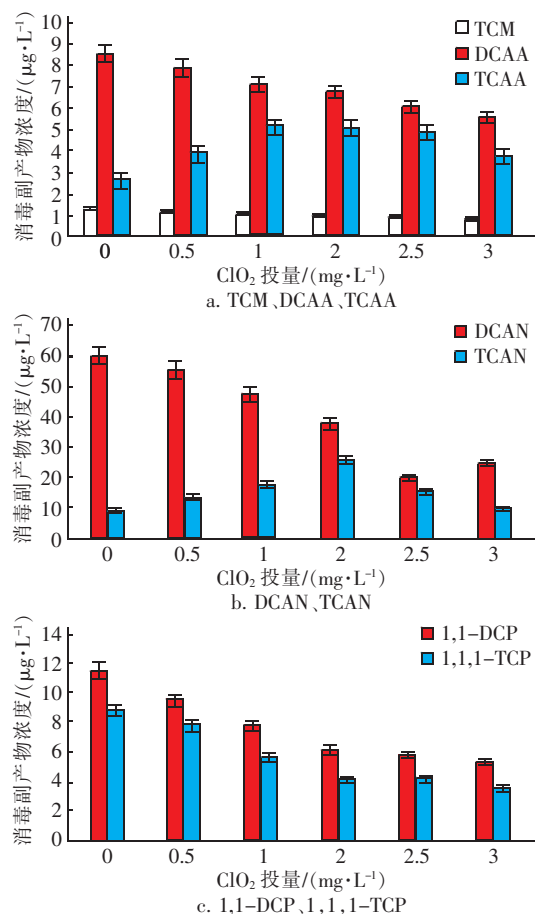


图1 二氧化氯投量对 DBPs 生成量的影响

Fig. 1 Effect of chlorine dioxide dosage on DBPs

由图1可知,与单独进行氯化消毒相比,二氧化氯预氧化可以有效控制 TCM 的生成量,TCM 的浓度随着二氧化氯投加量的增加而逐渐下降,去除率达到 35.6%。天门冬氨酸是 DCAA 形成的重要前体物,二氧化氯能渗透到细胞内部,使微生物中的氨基酸和核酸氧化分解,使得氨基酸链断裂,抑制、破坏蛋白质合成<sup>[6]</sup>,投加二氧化氯可以有效控制 DCAA 的生成,其含量降低了 34.8%。TCAA 的浓度先增加后减少,这是因为一部分 DCAA 前体物被氧化,形成了 TCAA 的前体物,导致 TCAA 的浓度上升,在二氧化氯投加量为 1 mg/L 时,TCAA 浓度达到最大值 5.12  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,上升了 91.6%,但在二氧化氯投加量增加到 2 mg/L 后,TCAA 浓度开始逐渐下降,DCAA 和 TCAA 的浓度得以有效控制。DCAN 的浓度在二氧化氯投加量为 0.5~2.5 mg/L 的范围内持续减少,这是因为二氧化氯能氧化分解部分亲水性有机物,即 DCAN 的主要前体物,从而使得

DCAN 的浓度逐渐下降,但当二氧化氯的投加量超过一定范围后,过量的二氧化氯与有机物反应生成了乙醛及乙二醛<sup>[7]</sup>,为 DCAN 的生成提供了前体物,使 DCAN 浓度有所上升。与此同时,二氧化氯可与 DCAN 的前体物发生氧化反应,其中一部分会被氧化成 TCAN 的前体物,使得 TCAN 浓度增加,在二氧化氯投加量达到 2 mg/L 时,TCAN 浓度达到最大值 25.92  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,但随着二氧化氯投加量的持续增加,这部分前体物逐渐被氧化分解,因此 TCAN 浓度先增加后减少。1,1-DCP 和 1,1,1-TCP 的浓度在二氧化氯投加量 < 2 mg/L 的范围内迅速下降,在二氧化氯投加量为 2 mg/L 时,去除率分别为 46.7% 和 54.2%,去除效果明显,随着反应的进行,1,1-DCP 和 1,1,1-TCP 浓度趋于平稳,下降较为缓慢。

## 2.2 pH 值的影响

在基本反应条件下,考察 7 种消毒副产物浓度随 pH 值改变而发生变化的趋势。结果表明,随着 pH 值由 5 增加到 9,TCM 的浓度由 0.65  $\mu\text{g}/\text{L}$  升高至 1.48  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,提升了 127.7%,一方面是因为 TCM 是相对稳定的 DBPs,不易去除;另一方面 TCM 还是 TCAA、1,1-DCP、1,1,1-TCP 等物质的水解产物,因此 TCM 的浓度整体呈增加趋势。DCAA 和 TCAA 浓度随 pH 值的增大稳定下降,在 pH 值为 5~7 范围内,DCAA 和 TCAA 浓度分别下降了 23.5% 和 36.1%,去除效果明显,当 pH 值超过 7 后,二者浓度下降趋势逐渐减缓,趋于平稳,这是因为二氧化氯在中性或弱酸性溶液中较为稳定,在碱性条件下易转化为亚氯酸盐和氯酸盐,在高 pH 值条件下,水样中  $\text{ClO}_2$  含量降低,氧化能力减弱。DCAN 水解是一个碱催化过程<sup>[8]</sup>,因此在 pH 值从 5 增加到 7 的过程中,其浓度虽然有所下降,但是幅度不大,当 pH 值 > 7 时,pH 值的升高会加速 DCAN 水解,DCAN 因大量水解而明显下降,在 pH 值为 9 时,DCAN 浓度达到最小值。同样,TCAN 的浓度也随着 pH 值的增大而持续下降。

有研究表明,不稳定消毒副产物的水解速率会随着 pH 值的升高而加快<sup>[9]</sup>,1,1-DCP、1,1,1-TCP 在 pH 值为 6 时的水解速率常数分别为 0.21、0.39, pH 值为 8.5 时的水解速率常数分别为 7.74、20.9,各增加了 37 倍和 52 倍,水解速率大于生成速率,因此 1,1-DCP、1,1,1-TCP 的浓度明显下降,两种 DBPs 分别下降了 68.4%、60.3%。

### 2.3 预氧化时间的影响

在基本反应条件下,考察了 7 种消毒副产物浓度随预氧化时间改变而发生变化的趋势。结果表明,随着预氧化时间的延长,TCM 浓度由  $0.59 \mu\text{g/L}$  升至  $1.45 \mu\text{g/L}$ ,这是因为 TCM 是稳定的 DBPs,不容易水解,随着反应进行,二氧化氯不断被消耗,对 TCM 的控制作用逐渐减弱。二氧化氯对 HAAs 前体物有明显的氧化去除作用<sup>[10]</sup>,经二氧化氯预氧化后,DCAA、TCAA 浓度分别下降了 67.4%、63.5%,HAAs 得到了有效控制。DCAN 浓度持续减少,TCAN 浓度先增加后减少,这是因为部分 DCAN 的前体物被二氧化氯氧化成 TCAN 的前体物,但随着反应的不断进行,TCAN 的水解速率大于生成速率,TCAN 浓度最终呈下降趋势。1,1-DCP 的前体物极易被二氧化氯氧化,在反应起始的 10 min 内,其浓度明显下降,降低了 31.2%,随预氧化时间的延长,其浓度逐渐趋于平缓。部分 1,1-DCP 的前体物会被氧化成 1,1,1-TCP 的前体物,因此 1,1,1-TCP 的浓度逐渐上升。

### 2.4 混凝剂投量的影响

试验选用  $10 \text{ g/L}$  硫酸铝溶液作为混凝剂,采用烧杯搅拌法,取一定量经抽滤的水样加入 500 mL 烧杯中,采用 ZR-6 型数显式自动控制六联搅拌机,模拟水厂实际情况,依次加入 0、10、20、30、40、50  $\text{mg/L}$  混凝剂进行混凝试验,先以 50  $\text{r/min}$  慢速搅拌 2 min,待混匀后,再以 200  $\text{r/min}$  快速搅拌 2 min,最后以 50  $\text{r/min}$  慢速搅拌 10 min,静沉 20 min。考察混凝剂投加量对消毒副产物浓度的影响,结果见图 2。可以看出,TCM 浓度先增加后减少,其他 6 种消毒副产物浓度均呈下降趋势。二氧化氯预氧化和硫酸铝的共同作用可以改变水中有机物的结构,把大分子有机物氧化成小分子有机物,从而增加了 TCM 的前体物浓度,在混凝剂投加量增至 20  $\text{mg/L}$  的过程中,TCM 的浓度上升了 77.9%。1,1-DCP、1,1,1-TCP 的前体物在混凝剂的作用下得到了有效控制,浓度持续减少,部分 1,1-DCP 的前体物被氧化成 1,1,1-TCP 的前体物,但由于 1,1,1-TCP 自身的不稳定性,其浓度总体仍呈下降趋势。有研究表明<sup>[11]</sup>,有机氮化物是 HANs 形成的重要前体物,混凝剂在水解过程中形成的絮体带正电荷,可以吸附带负电荷的有机氮化物,因此投加混凝剂可以去除此类前体物,有效控制了 DCAN 和 TCAN 的生

成,浓度分别下降了 65.3%、71.6%。HAAs 前体物的主要官能团是羧基和酚羟基<sup>[12]</sup>,硫酸铝中的铝离子能与其发生共聚络合反应,减少 HAAs 前体物,使得 DCAA 和 TCAA 的浓度持续下降。

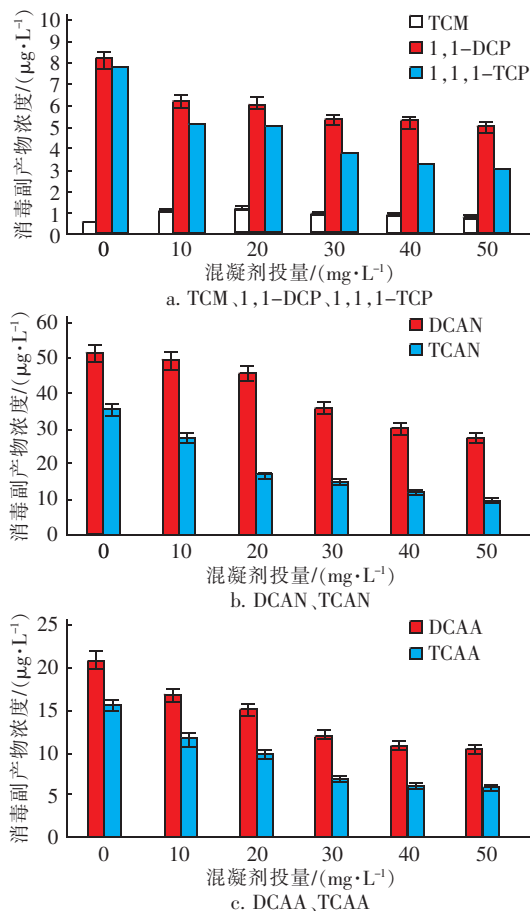


图 2 混凝剂投量对 DBPs 生成量的影响

Fig.2 Effect of coagulant concentration on DBPs

### 3 结论

① 随着二氧化氯投加量的增加,TCM、DCAA、1,1-DCP、1,1,1-TCP 浓度呈持续下降趋势, TCAA、TCAN 浓度呈先上升后下降趋势,DCAN 浓度呈先下降后上升趋势。TCAA 浓度在二氧化氯投加量为  $1 \text{ mg/L}$  时达到最大值,TCAN 浓度在二氧化氯投加量为  $2 \text{ mg/L}$  时达到最大值,最小值均出现在二氧化氯投加量为  $3 \text{ mg/L}$  时。DCAN 浓度在二氧化氯投加量为  $2.5 \text{ mg/L}$  时达到最小值。

② 随着 pH 值由 5 增加到 9,TCM 浓度呈上升趋势,DCAA、TCAA、DCAN、TCAN、1,1-DCP、1,1,1-TCP 浓度整体呈下降趋势。在 pH 值  $< 7$  时,DCAN、TCAN、1,1-DCP、1,1,1-TCP 浓度均变化不大,在 pH 值  $> 7$  时,浓度则明显下降。

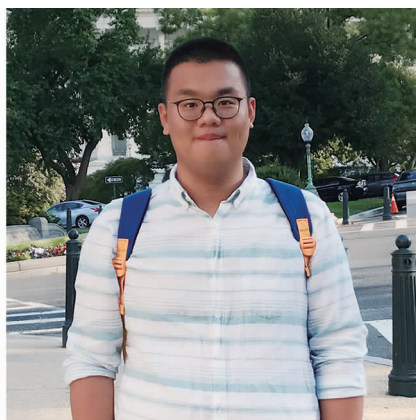


③ 随着预氧化时间的延长,TCM、1,1,1-TCP 浓度呈上升趋势,DCAA、TCAA、DCAN、1,1-DCP 浓度呈下降趋势,TCAN 浓度呈先上升再下降趋势。考虑到过长的预氧化时间会增加水处理成本,综合试验结果,确定最佳预氧化时间为 30 min。

④ 预氧化强化混凝工艺可有效减少消毒副产物前体物的生成,从而控制消毒副产物生成。除 TCM 浓度呈先上升后下降的趋势外,其余 6 种消毒副产物浓度均呈下降趋势。综合控制效果与经济因素,确定混凝剂硫酸铝的最佳投量为 30 mg/L。

### 参考文献:

- [1] Graham N J D, Wardlaw V E, Perry R, *et al.* The significance of algae as trihalomethane precursors[J]. *Water Sci Technol*, 1998, 37(2): 83-89.
- [2] Plummer J D, Edzwald J K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(18): 3661-3668.
- [3] 王立宁,方晶云,马军,等. 化学预氧化对藻类细胞结构的影响及其强化混凝除藻[J]. *东南大学学报:自然科学版*, 2005, 35(S1): 182-185.  
Wang Lining, Fang Jingyun, Ma Jun, *et al.* Effect of pre-oxidation on algal cell morphology and algal removal by enhanced coagulation process[J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2005, 35(S1): 182-185 (in Chinese).
- [4] Song B, Sun X, Jiang Y, *et al.* Formation of disinfection by-products during chlorine dioxide pre-oxidation of chironomid larvae metabolites followed by chlorination[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(59): 28698-28704.
- [5] 黄君礼. 水消毒剂和处理剂——二氧化氯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
Huang Junli. *Water Disinfectant and Treatment Agent—Chlorine Dioxide* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010 (in Chinese).
- [6] 王欣玮. 二氧化氯在饮用水消毒应用的探讨[J]. *中央民族大学学报:自然科学版*, 2012, 21(3): 63-66.  
Wang Xinwei. Application of chlorine dioxide in the disinfection of drinking water [J]. *Journal of MUC: Natural Sciences Edition*, 2012, 21(3): 63-66 (in Chinese).
- [7] Al-Otoun F, Al-Ghouti M A, Ahmed T A, *et al.* Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 649-656.
- [8] Glezer V, Harris B, Tal N, *et al.* Hydrolysis of haloacetonitriles: Linear free energy relationship, kinetics and products[J]. *Water Res*, 1999, 33(8): 1938-1948.
- [9] Yang X, Shang C, Westerhoff P. Factors affecting formation of haloacetonitriles, halo ketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination[J]. *Water Res*, 2007, 41(6): 1193-1200.
- [10] 王海鸥,王海鹏,吕岩,等. 液氯、二氧化氯和氯胺消毒饮用水卤乙酸生成规律的研究[J]. *内蒙古工业大学学报:自然科学版*, 2006, 25(1): 17-20.  
Wang Haiou, Wang Haipeng, Lu Yan, *et al.* Formation of haloacetic acids in water through disinfection by chlorine, chloramines and chlorine dioxide [J]. *Journal of Inner Mongolia University of Technology: Natural Science Edition*, 2006, 25(1): 17-20 (in Chinese).
- [11] Huang H, Wu Q, Hu H, *et al.* Dichloroacetonitrile and dichloroacetamide can form independently during chlorination and chloramination of drinking waters, model organic matters, and wastewater effluents[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(19): 10624-10631.
- [12] Zhai H, He X, Zhang Y, *et al.* Disinfection byproduct formation in drinking water sources: A case study of Yuqiao Reservoir [J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 224-231.



作者简介:辛会博(1992-),男,黑龙江鸡西人,硕士研究生,主要从事饮用水安全保障技术研究。

E-mail: xinhb92@163.com

收稿日期:2018-05-12